

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-351832
(43)Date of publication of application : 21.12.2001

(51)Int.Cl. H01G 9/038
C08J 3/205
C08K 5/19
C08K 5/3415
C08L 33/20

(21)Application number : 2000-167110 (71)Applicant : MEIDENSHA CORP
(22)Date of filing : 05.06.2000 (72)Inventor : ANDO YASUO
FUJII TOSHINORI
SAKAMOTO ATSUSHI
KAWAKAMI KAZUHIKO
TAMURA TATSUTOSHI

(54) GEL ELECTROLYTE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide gel electrolyte which is suitable for application to an electric double-layer capacitor.

SOLUTION: The gel electrolyte is constituted of polymer, organic solvent and electrolytic salt. As the polymer, polyacrylonitrile is used, and as the organic solvent, propylene carbonate, ethylene carbonate or γ butyrolactone, etc., are used, and furthermore, a molecular weight and molecular weight distribution for manufacturing a high polymer gel electrolyte film by heating and mixing salt for functioning as a capacitor are specified. Regarding a molecular amount, a number average molecular weight is made $\geq 1.32 \times 10^5$ and the ratio of a weight average molecular weight to a number-average molecular weight is made ≤ 3.15 , and furthermore, a water amount of polyacrylonitrile is made $\leq 0.5\%$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 08.03.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマート*(参考)
H 0 1 G 9/038	C E R	C 0 8 J 3/205	C E R 4 F 0 7 0
C 0 8 J 3/205		C 0 8 K 5/19	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/19		5/3415	
5/3415		C 0 8 L 33/20	
C 0 8 L 33/20		H 0 1 G 9/00	3 0 1 D
		審査請求 未請求	請求項の数3 O L (全 4 頁)

(21)出願番号	特願2000－167110(P2000－167110)	(71)出願人	000006105 株式会社明電舎 東京都品川区大崎2丁目1番17号
(22)出願日	平成12年6月5日(2000. 6. 5)	(72)発明者	安藤 保雄 東京都品川区大崎二丁目1番17号 株式会 社明電舎内
		(72)発明者	藤井 利宣 東京都品川区大崎二丁目1番17号 株式会 社明電舎内
		(74)代理人	100078499 弁理士 光石 俊郎 (外2名)
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 ゲル電解質

(57)【要約】
【課題】 電気二重層キャパシタに適用して好適なゲル電解質を提供するにある。
【解決手段】 ポリマー、有機溶剤及び電解質塩で構成されるゲル電解質であって、前記ポリマーとしてポリアクリロニトリルを用いると共に前記有機溶剤としてプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート又はγブチロラクトン等を用い、更に、キャパシタとして作用させるための塩を加熱混合し製膜した高分子ゲル電解質を製作する際の分子量と分子量分布を特定したものであって、分子量に関し、数平均分子量を1. 3 2 × 1 0⁵以上とし、かつ、数平均分子量に対する重量平均分子量の比を3. 1 5以下とし、更に、ポリアクリロニトリルの水分量を0. 5 %以下としたことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリマー、有機溶剤及び電解質塩で構成されるゲル電解質であって、前記ポリマーとしてポリアクリロニトリルを用いると共に前記有機溶剤としてプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート又はγブチロラクトン等を用い、更に、キャパシタとして作用させるための塩を加熱混合し製膜した高分子ゲル電解質を製作する際の分子量と分子量分布を特定したものであって、分子量に関し、数平均分子量を 1.32×10^5 以上とし、かつ、数平均分子量に対する重量平均分子量の比を 3.15 以下とし、更に、ポリアクリロニトリルの水分量を 0.5 % 以下としたことを特徴とするゲル電解質。

【請求項 2】 前記電解質塩としてテトラエチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム塩又は N－エチル－N メチルピロリジウムを使用したことを特徴とする請求項 1 記載のゲル電解質。

【請求項 3】 前記高分子ゲル電解質は、電気二重層キャパシターへ適用されることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のゲル電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ゲル電解質に関する。詳しくは、電気二重層キャパシタに適用して好適なゲル電解質に関する。

【0002】

【従来の技術】現在用いられているコンピュータには、メモリのバックアップ用として、電気二重層キャパシタが利用されている。このキャパシタは、小型で大容量であり、また、繰返し寿命が長いという特徴を有する。電気二重層キャパシタは、A1電解コンデンサに代表される電極間に誘電体を有するコンデンサに比べ、体積あたりの容量が 300～1000 倍高い。

【0003】この電気二重層キャパシタは、分極性電極に電解質中のアニオン、カチオンをそれぞれ正極、負極表面に物理吸着させて電気を蓄えるという原理で動作するため、その吸着する電極の表面積が大きいことが要求される。そこで、現梅では、比表面積が 1000～3000 (m²/g) の活性炭がこの電気二重層キャパシタの電極として利用されている。電気二重層キャパシタは、この 2 つの電極の間に電解質が存在する構造を有している。

【0004】近年、この電気二重層キャパシタを、様々な機盤のバックアップ電源として広く用いられるようになってきた。適用対象の大容量化に伴い、バックアップとして用いる電気二重層キャパシタも、大容量化が望まれている。このとき、大容量化のキャパシタにおいては、使用電圧の高いことや内部抵抗が低く大電流が流せることが望ましい。

【0005】電気二重層キャパシタの電解質は、水溶液

系、有機電解液系、有機電解液系にポリマーを混ぜゲル化したゲル電解質系の 3 つがある。水溶液系は、電解液として主に希硫酸が用いられている。希硫酸は電気伝導度が大きい反面、分解電圧が 1.2 V と低い。一方、有機電解液系では、分解電圧は、水溶液系に比べ高い (2.5～3 V) が、電気伝導度が小さい。

【0006】このように、水溶液系と有機溶液系とでお互いに相反する性質を持っている。またゲル電解質系は、有機電解液系と似た性質を持っているが、ポリマーが含まれているため電気伝導度に関しては、有機電解液系にやや劣る。しかし、ゲル電解質系はセパレータが不要であり、キャパシタを構成するときに、優位な構造を構築できるという利点がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】電気二重層キャパシタの電解質にゲル電解質を用いる場合、電解質としての働きとセパレータとしての働きを考えなければならない。ゲル電解質に要求される条件は、イオン伝導度が高く、電解質の分解電圧範囲が広く、強度が高いことが望ましい。

【0008】また、製品として機器内に設置される場合、環境温度変化に対して変化が少ないことが要求される。環境温度は製品によって異なるが、電気自動車 (EV)、屋外盤等に設置される場合は -20℃～80℃の環境に耐える必要がある。特に、ゲル電解質の場合は、樹脂セパレータと比較して高温側で弱く、応力がかかった状況下ではゲルの塑性変形を生じる可能性が高かった。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決する本発明の請求項 1 に係るゲル電解質は、ポリマー、有機溶剤及び電解質塩で構成されるゲル電解質であって、前記ポリマーとしてポリアクリロニトリル (PAN) を用いると共に前記有機溶剤としてプロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC) 又はγブチロラクトン (GBL) 等を用い、更に、キャパシタとして作用させるための塩を加熱混合し製膜した高分子ゲル電解質を製作する際の分子量と分子量分布を特定したものであって、分子量に関し、数平均分子量を 1.32×10^5 以上とし、かつ、数平均分子量に対する重量平均分子量の比を 3.15 以下とし、更に、ポリアクリロニトリルの水分量を 0.5 % 以下としたことを特徴とする。

【0010】上記課題を解決する本発明の請求項 2 に係るゲル電解質は、請求項 1 において、前記電解質塩としてテトラエチルアンモニウム (TEA)、トリエチルメチルアンモニウム塩 (TEMA) 又は N－エチル－N メチルピロリジウム (MEPYBF₄) を使用したことを特徴とする。

【0011】上記課題を解決する本発明の請求項 3 に係るゲル電解質は、請求項 1 又は 2 において、前記高分子

ゲル電解質は電気二重層キャパシターへ適用されることを特徴とする。尚、脱水方法は通常の加熱法、真空加熱法などでよい。

【0012】
【発明の実施の形態】本実施例では、ゲル電解質のポリマーにポリアクリロニトリル（PAN）を用いポリマーの分子量を最適化させ、ゲル電解質の耐熱性を向上させる方法を示す。

【0013】〔コーター装置を用いたゲル電解質作製方法〕ゲル電解質は、ポリマー、有機溶媒、電解質塩で構成される。ポリマーとしてはポリアクリロニトリル（PAN）、有機溶媒としてはプロピレンカーボネート（PC）、電解質塩としては四フッ化ホウ酸テトラエチルアンモニウム（TEABF₄）を用いた。これらゲル電解質は、それぞれの材料を所定量秤量し130℃で溶解し、溶解後、自然放冷することによって、ある温度（ゲル化開始温度）以下になると白色のゲル状物質となる性質を持っている。

【0014】ゲル状物質となる温度（ゲル化開始温度）は、構成材料の組成、種類などによって異なり、一例を挙げると、ポリマーとしてPANを適用した場合、PAN

N10mol%で35℃、PAN13mol%で55℃以下になるとゲル状の物質となる。コーター装置は、ドクターブレード法にて基板にスラリーを均一に塗布するための装置である。一般的に電極材料を作製するために用いられている。この装置をゲル電解質作製に適用し、膜の厚さが0.2mmのゲル電解質膜を作製した。このゲル電解質を下記条件のPANで8サンプル作製させた。

【0015】各サンプルについて、分子量検討を行ったところ、表-1に示す結果となった。表-1に示すように、PANの種類がBの場合は、数平均分子量が1.32×10⁵より小さく、重量平均分子量（Mw）／数平均分子量（Mn）の数値が3.15以上であったので、製膜不可能であったが、PANの種類がB以外の場合は、数平均分子量が1.32×10⁵以上であり、重量平均分子量（Mw）／数平均分子量（Mn）の数値が3.15以下であるため、0.2mmの製膜が可能であった。また、PANの種類がEの場合を除く他、実用上使用できるゲル強度を持つことが確認された。

【0016】

【表1】

PAN の種類	分子量分布パラメータ			製膜性
	数平均分子量(Mn)	重量平均分子量(Mw)	Mw/Mn	
A	1.48×10 ⁵	2.89 ×10 ⁵	1.95	○
B	1.11×10 ⁵	3.76 ×10 ⁵	3.39	×
C	1.64×10 ⁵	4.21 ×10 ⁵	2.56	○
D	3.53×10 ⁵	9.89 ×10 ⁵	2.80	○
E	7.65×10 ⁵	2.05 ×10 ⁶	2.68	△
F	1.32×10 ⁵	2.97 ×10 ⁵	2.25	○
G	1.35×10 ⁵	4.25 ×10 ⁵	3.15	○
H	5.68×10 ⁵	1.57 ×10 ⁶	2.77	○

○：0.2mm の膜が製作可能、実用上使用できるゲル強度を持つ
△：0.2mm の膜が製作可能、ゲル膜の強度は弱い
×：製膜不可能

【0017】このゲル電解質を下記条件のPANで5サンプル作製させた。各サンプルについて、水分量検討を行ったところ、下記表-2に示す結果となった。表-2に示すように、製膜性は、ポリマーの水分にも影響を受けるので、水分量が0.5%以下のときは、良好な製膜性を得ることができ、水分量が0.5%を越えると、表面にやや荒れが発生したり、表面に膨れが生じた。

【0018】

【表2】

水分量（wt %）	製膜性
0.15	良好
0.28	良好
0.47	良好
0.68	やや表面に荒れ
0.85	表面に膨れ

【0019】〔キャパシタ特性〕電気二重層キャパシタの作製方法について述べる。電極は、活性炭繊維を布状に編んだ活性炭繊維布を面積7cm²となるように切断しれこのとき、活性炭繊維布は厚み0.4mm、見かけ

体積あたりの活性炭重量は、2 1 0 ～ 2 3 0 m g / c m³のものを使用した。活性炭繊維電極は、フェノール樹脂系をバインダーとしたカーボン導電性接着剤をドクターブレード法、又はスクリーンメッシュなどで A 1箔集電体に塗布し、その上に活性炭繊維布をのせてから 1 5 0℃－2 時間で導電性接着剤を硬化させて作製した。

【0 0 2 0】このようにして作製した活性炭繊維電極は、真空加熱乾燥を行なって、活性炭繊維市中に含まれる水分を除去した。キャパシタの組立ては、電極 2 枚を対向させる形で置き、電極間にゲル電解質を挟み込んで作製した。キャパシタの充放電は、定電流でキャパシタの端子電圧を 1 から 2 V の条件で充放電を繰り返した。セルの静電容量と内部抵抗を算出した。製膜出来たゲル電解質の全てのキャパシタ特性、すなわち静電容量と内部抵抗は 5 % 以内のばらつきに収まり、実用上問題のな

フロントページの続き

(72) 発明者 坂本 敦
東京都品川区大崎二丁目 1 番 17 号 株式会
社明電舎内

(72) 発明者 河上 和彦
東京都品川区大崎二丁目 1 番 17 号 株式会
社明電舎内

いことを確認した。

【0 0 2 1】

【発明の効果】以上、実施例に基づいて具体的に説明したように、本発明によれば、以下の効果を奏する。

(1) ゲル電解質の製膜性影響するポリマーの分子量、分子量分布の範囲を明確にした。即ち、数平均分子量を 1 . 3 2 × 1 0⁵ 以上とし、重量平均分子量 (M w) / 数平均分子量 (M n) の数値を 3 . 1 5 以下としたので、実用上使用できるゲル強度を確保することができ、また、耐熱性を向上させることができた。

(2) 製膜性は、ポリマーの水分にも影響を受けるので、その水分の制御範囲を特定した。即ち、ポリマーの水分量を 0 . 5 % 以下とすることにより、製膜性を向上させることができた。

(72) 発明者 田村 達利
東京都品川区大崎二丁目 1 番 17 号 株式会
社明電舎内

F ターム (参考) 4F070 AA34 AB22 AC35 AC45 AE06
AE28 FA04 FA06
4J002 BG101 EN136 EU026 FD116
GH00 GQ02 HAOO